

# Über Phtaläthylestersäure

von

**Walter v. Amann.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1915.)

Für Versuche, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Wegscheider über die Kinetik der Veresterung der Phtaläthylestersäure und der Verseifung ihrer Ester ausführte, war auch Phtaläthylestersäure nötig. Sie ist bisher nur als Öl beschrieben worden.<sup>1</sup> Daß reine Phtaläthylestersäure bei Zimmertemperatur ein Öl sein sollte, war wenig wahrscheinlich; in der Tat haben darauf gerichtete Bemühungen ergeben, daß sie bei Zimmertemperatur krystallisiert ist.

Nach dem Vorgang von Michael wurde behufs ihrer Darstellung technisches Phtalsäureanhydrid mit absolutem Alkohol gekocht.

Um Wasser möglichst vollständig auszuschließen, trug der Kolben, der das Phtalsäureanhydrid enthielt, einen doppelt durchbohrten Stopfen. Durch die eine Bohrung ging ein Kühler, der als Rückflußkühler diente; an sein oberes Ende war ein Kolben angesetzt, der zur Aufnahme des später abzudestillierenden Alkohols bestimmt war und dessen Inneres nur durch ein Chlorcalciumrohr mit der freien Luft in Verbindung stand. In die andere Bohrung war ein Tropftrichter eingesetzt, in dessen obere Öffnung ein Vorstoß mit seitlichem, durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenem Ansatzrohr eingefügt war. In den Vorstoß war mittels Kork ein Kühler eingesetzt, durch

<sup>1</sup> Michael, Jahresb. f. Ch. (1880), 859; Piutti, Lieb. Ann., 214, 27 (1882); Walker, Jahresber. f. Chem. (1892), 388.

den der vorher mit Kalk 6 Stunden gekochte und dann mit metallischem Calcium versetzte Alkohol direkt in den Tropftrichter hineindestilliert wurde.

In der Hauptsache ist die Reaktion schon beendet, wenn nach Lösung des Anhydrids noch 15 Minuten gekocht wird. Da aber bisweilen bei dieser Kochdauer doch noch ein nicht unerheblicher Teil des Anhydrids unverändert blieb, wurde vorsichtshalber 2 Stunden gekocht. Noch längeres Kochen brachte keinen Vorteil.

Dann wurde der Alkohol ohne Öffnen des Apparates abdestilliert. Zu diesem Zweck wurde der Apparat so geneigt, daß der früher als Rückflußkühler wirkende Kühler nunmehr als absteigender Kühler verwendet wurde. Die Vorlage war, wie erwähnt, bereits an den Kühler angeschlossen.

Trotz des sorgfältigen Wasserausschlusses trübte sich das zurückbleibende Öl nach einigen Tagen und es schied sich eine meist geringe Krystallisation (bisweilen in Nadeln) aus, die durch Absaugen getrennt wurde. Sie erwies sich als Phtalsäure, der etwas Estersäure anhaftete.

I. 0·1612 g verbrauchten 16·64 cm<sup>3</sup> 0·09537 normaler Natronlauge.

II. 0·1357 g verbrauchten 14·17 cm<sup>3</sup> derselben Natronlauge.

III. 0·0931 g verbrauchten 11·46 cm<sup>3</sup> derselben Natronlauge.

Äquivalentgewicht gef. I. 101·5, II. 100·4, III. 85·2; ber. f. Phtalsäure  $\frac{1}{2}$ C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 83·02, für Phtaläthylestersäure C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> 194·08.

Durch langes Stehen des von Phtalsäure befreiten Öls im Vakuum bei Temperaturen unter 0° erstarrte die Estersäure zu einer harten festen Masse. Nachdem so einmal krystallisierte Estersäure erhalten worden war, bot es keine Schwierigkeit mehr, bei späteren Darstellungen das Öl durch Impfen zum Krystallisieren zu bringen. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes war unscharf (z. B. 32 bis 44°); doch sind Präparate dieses Schmelzpunktes schon ziemlich rein (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> gef. 22·46, 22·87%; ber. 23·21%). Zum Umkrystallisieren eignet sich Chloroform schlecht, da dadurch der Schmelzpunkt nur wenig verbessert wird. Besser reinigt das Umkrystallisieren aus Benzol oder die Fällung aus Äther mit Petroläther; doch erfolgt bei diesen Lösungsmitteln die Krystallisation sehr langsam. Dagegen ist gut gereinigter Schwefelkohlenstoff zum Umkrystallisieren sehr geeignet. Die Krystallisation geht verhältnismäßig rasch, obwohl die Ester-

säure darin leicht löslich ist. So wurde die Phtaläthylestersäure in wohl ausgebildeten, zu großen Drusen vereinigten Krystallen vom Schmelzpunkt 47 bis 48° erhalten.

0·1853 g Estersäure vom Schmelzpunkt 46 bis 48° gaben nach Zeisel 0·2245 g AgJ.

$\text{OC}_2\text{H}_5$  gef. 23·24 $\frac{0}{10}$ ; ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$  23·21 $\frac{0}{10}$ . Auch etwas unreinere Fraktionen vom Schmelzpunkt 40 bis 48° gaben ganz gut stimmende Zahlen ( $\text{OC}_2\text{H}_5$  gef. 23·57, 23·43 $\frac{0}{10}$ ).

Die Krystallform wurde von Herrn Hofrat Prof. V. v. Lang untersucht, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei. Er teilt folgendes mit:

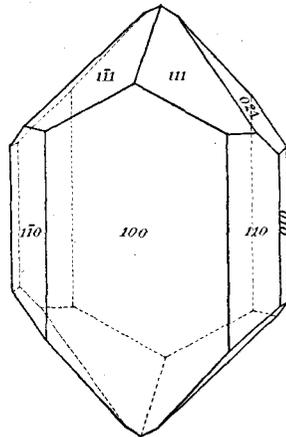
»Krystallsystem: monoklinisch.

$$a : b : c = 0\cdot6425 : 1 : 0\cdot5197.$$

$$ac = 91^\circ 2'.$$

Flächen: 100, 010, 110, 021, 111.

	ber.	beob.
$\left[ \begin{array}{l} 110 \cdot 100 \\ 110 \cdot 010 \\ 110 \cdot \bar{1}\bar{1}0 \end{array} \right.$	—	32° 43'
	57° 17'	—
	65 26	65 11
$\left[ \begin{array}{l} 111 \cdot 100 \\ 111 \cdot 010 \\ 111 \cdot \bar{1}\bar{1}1 \end{array} \right.$	53 44	—
	68 11	68 3
	43 38	—
$\left[ \begin{array}{l} 111 \cdot 110 \\ 021 \cdot 100 \\ 021 \cdot 010 \\ 021 \cdot 110 \end{array} \right.$	45 41	46 —
	89 17	88 $\frac{1}{2}$ —
	—	43 54
	66 25	67 —
$\left[ \begin{array}{l} \bar{1}\bar{1}0 \cdot 111 \\ 111 \cdot 021 \\ 021 \cdot \bar{1}\bar{1}0 \end{array} \right.$	72 19	—
	39 32	—
	—	68 9



Die großen wasserhellen Krystalle sind durch das Vorherrschen der Fläche 100 tafelförmig. Sie sind sehr gut spaltbar nach der Symmetrieebene 010. Auf derselben zeigen sie im Einklang mit dem angegebenen Krystallsystem im Konoskop beide optischen Achsen am Rand des Gesichtsfeldes mit bedeutender gekreuzter Dispersion«.

Die Symmetrie der Krystallform ist also gegenüber der der Phtalsäure<sup>1</sup> vermindert.

Die Estersäure wird durch Alkalien leicht verseift. Infolgedessen kann sie nicht ganz fehlerfrei titriert werden. Als reine Estersäure in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und innerhalb 5 Minuten derart titriert wurde, daß mit Natronlauge etwas übersättigt und mit Salzsäure zurücktitriert wurde, waren die Ergebnisse um ungefähr 2% zu niedrig.

I. 0·5856 g brauchten 32·95  $cm^3$  0·09537 normaler NaHO und 0·71  $cm^3$  0·09652 normaler HCl.

II. 0·3159 g brauchten 19·05  $cm^3$  dieser Natronlauge und 1·67  $cm^3$  Salzsäure .

III. 0·3442 g brauchten 19·11  $cm^3$  Natronlauge und 0·14  $cm^3$  Salzsäure.

Äquivalentgewicht gef. I. 190·7, II. 190·9, III. 190·3; ber. für  $C_{10}H_{10}O_4$  194·8.

---

<sup>1</sup> Scheibler, Br. D. ch. Ges., 1, 125 (1868); Groth, ebendort, 3, 456 (1870).